

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-255519

(P2002-255519A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

テマコード (参考)

1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-394105 (P2001-394105)

(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(31) 優先権主張番号 特願2000-400198 (P2000-400198)

(32) 優先日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(72) 発明者 岡本 篤人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

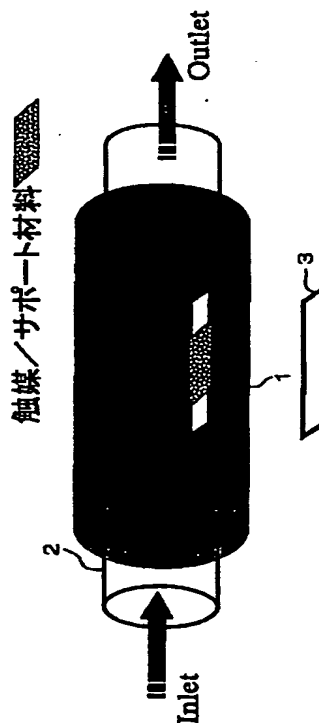
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法およびゼオライトの除去方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザ蒸着法およびアーク放電法などのカーボンナノチューブの合成法は、大量合成に不向きであること、アモルファスカーボン等の不純物が多いことなどの課題を有していた。一方、熱分解法では、合成温度における触媒金属の安定性、および触媒微粒子の構造制御、加熱時の粒径制御が課題であった。

【解決手段】 本発明は、耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、前記炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記多孔性担体の細孔径が 3nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記多孔性担体が、ゼオライト、シリカ多孔体、または少なくとも 1 つの細孔を有する酸化物中空殻構造体のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 前記ゼオライトは耐熱性を有することを特徴とする請求項 3 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 前記ゼオライトは、 SiO_2 および Al_2O_3 を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 5 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 前記ゼオライトは、 SiO_2 および Al_2O_3 を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 10 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および／または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記触媒微粒子と前記多孔性担体とを含む溶液を攪拌した後、熱処理することによって、前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および／または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項 7 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記溶液は、超音波振動によって攪拌されることを特徴とする請求項 8 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 前記触媒微粒子と前記多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理することによって、前記触媒微粒子が、前記多孔性担体の細孔表面に担持されていること、および／または、前記多孔性担体の細孔内に埋め込まれていることを特徴とする請求項 7 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 前記炭化水素ガスの熱分解による単層カーボンナノチューブの合成温度が、 800°C 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】 前記多孔性担体は、前記触媒微粒子の含有量が 0.1-20wt% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 13】 前記多孔性担体は、前記触媒微粒子の含有量が 0.2-5wt% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 前記単層カーボンナノチューブを製造する合成反応管の容積は V ml、前記キャリアガスおよび炭化水素ガスの流量はそれぞれ、 $x \times V$ ml/min、 $Y \times B$ ml/min であり、前記 x min⁻¹、 y min⁻¹ の範囲が、 $1/100 \leq x \leq 1$ 、 $1/1000 \leq y \leq 1/5$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 15】 前記キャリアガスおよび前記炭化水素ガスの流量は、請求項 14 に記載の範囲であり、前記炭化水素ガスおよびキャリアガスが前記基体上に送られて、熱分解される時間が約 30 分間であることを特徴とする請求項 14 に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 16】 前記炭化水素ガスがアセチレンであることを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 のいずれかの方法により製造された直径 1.2nm 以下の単層カーボンナノチューブ。

【請求項 18】 カーボンナノチューブの気相合成に用いられる耐熱性多孔性担体の除去方法であって、前記カーボンナノチューブの気相合成後に、雰囲気圧を 1 Torr、より望ましくは 0.01 Torr 以下、かつ熱処理温度を 140°C 以上、より望ましくは 2000°C 以上にすることを特徴とするカーボンナノチューブ合成用耐熱性多孔性担体の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。特に本発明は、単層のカーボンナノチューブを製造する方法およびゼオライトの除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素原子が筒状に並び、直径がナノメートル単位の構造を有するカーボンナノチューブは、導電性、電子放出能、ガス吸蔵特性などに優れた炭素系高機能材料として非常に注目されている。カーボンナノチューブの製造方法としては、黒鉛等のアーク放電を用いるアーク放電法や、加熱した黒鉛にレーザを照射するレーザ蒸発法などがある。

【0003】また、触媒を用いて炭化水素ガスを熱分解することによりカーボンナノチューブを製造する熱分解

法(CVD法)も考案されている。熱分解法には、基体(Si基体やアルミナ粉末)上に触媒を塗布する方法と、触媒を気相中に浮遊させる方法の2種類の方法が知られている。熱分解法に関しては、下記のような文献がある。

【0004】H. Daiらは、Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471において、微粒子(fumed)アルミナ粉末上にMo化合物微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、1200℃で一酸化炭素ガスを1200sccm流して1時間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0005】A. M. Casselらは、J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6484において、アルミナ/シリカのハイブリッドサポート材料上にFe/Mo微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、900℃でメタンガスを6000cm³/min流して2-45分間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0006】J.-F. Colomerらは、Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 83において、酸化マグネシウム粉末上にCo、Ni、Feもしくはその混合(Co/Fe)微粒子を担持してできた粉末を石英ボードに配置して、1000℃でメタン/水素混合ガスを75ml/min/300ml/min流して10分間保持することによって単層チューブを得たことを報告している。

【0007】特許第3044280号には、多孔性無機担体と該担体に担持された金属触媒上において、熱分解促進剤の存在下で炭化水素を熱分解することで、合成温度を低温化(400-1000℃)して、カーボンナノチューブ(ただし、単層、多層は限定されていない)を合成できることが開示されている。

【0008】特開平11-11917号公報には、アルミニウムの陽極酸化処理によってできた細孔(直径:5-200nm)の底部に、触媒となるFe、CoおよびNiからなる少なくとも一種の金属を形成して、プラズマCVD法によってカーボンナノチューブ(単層、多層は限定されていない)を合成できることが開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】レーザ蒸着法およびアーク放電法は、大量合成に不向きであること、アモルファスカーボン等の不純物が多いことなどの課題を有していた。また、レーザ蒸着法で合成される単層カーボンナノチューブの直径は、触媒金属の種類と組み合わせにもよるが、1.2nm程度のものが多かった。

【0010】一方、熱分解法では、合成温度における触媒金属の安定性、および触媒微粒子の構造制御、加熱時の粒径制御が課題であった。すなわち、室温から合成温度への昇温過程で触媒微粒子が凝集してしまい、それを核として成長する単層チューブの合成が妨げられ、多層チューブが合成されていた。

【0011】そこで本発明は、上記の課題を解決することのできる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを目的とする。この目的は特許請求の範囲にお

ける独立項に記載の特徴の組み合わせにより達成される。また従属項は本発明の更なる有利な具体例を規定する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、耐熱性の多孔性担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成することの特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法が提供される。

【0013】これによって、室温、またはプレベークングで多孔性担体の細孔に分散担持された触媒が合成温度においても安定に存在できるため、触媒の直径に応じた細い単層チューブを合成することができる。

【0014】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、多孔性担体の細孔径は3nm以下であってもよい。また、多孔性担体はゼオライト、シリカ多孔体、または少なくとも1つの細孔を有する酸化中空殻構造体であってもよい。ここで、シリカ多孔体は、たとえばMCM、FSMなどである。また、酸化中空殻構造体は、たとえば酸化アルミニウムからなる中空殻構造体である。

【0015】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、ゼオライトは耐熱性を有していてもよい。また、ゼオライトは、SiO₂ およびAl₂O₃ を含み、SiO₂/Al₂O₃ のモル比が5以上であってもよい。また、望ましくは、ゼオライトは、SiO₂ およびAl₂O₃ を含み、SiO₂/Al₂O₃ のモル比が10以上であってもよい。

【0016】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、触媒微粒子は、多孔性担体の細孔表面に担持されているか、多孔性担体の細孔内に埋め込まれているかの両方、またはいずれか一方であってもよい。触媒微粒子の多孔性担体の細孔表面への担持、および/または、多孔性担体の細孔内への埋め込みは、触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液を攪拌した後、熱処理することによって行われてもよい。この場合、触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液の攪拌は、超音波振動によって行われてもよい。また、触媒微粒子の多孔性担体の細孔表面への担持、および/または、多孔性担体の細孔内への埋め込みは、触媒微粒子と多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理することによって行われてもよい。

【0017】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、炭化水素ガスの熱分解による単層カーボンナノチューブの合成温度は、800℃以上であってもよい。

【0018】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、多孔性担体は、触媒微粒子の含有量が0.1-20wt%の範囲内であってもよい。また、望ましくは、

10

20

30

40

50

多孔性担体は、触媒微粒子の含有量が0.2-5wt%の範囲内であってもよい。

【0019】上記の単層カーボンナノチューブの製造方法において、キャリアガスおよび炭化水素ガスの流量は、 x, y で規定される範囲（例えば、反応管の容積が6000mlの場合、キャリアガスの流量が150ml/min、炭化水素ガスの流量が10ml/minのとき、 $x=1/40 \text{ min}^{-1}$ 、 $y=1/600 \text{ min}^{-1}$ である）であり、キャリアガスおよび炭化水素ガスが前記基体上に送られて、熱分解される時間が約30分間であってもよい。また、上記炭化水素ガスはアセチレンであってもよい。

【0020】また、別の発明は、カーボンナノチューブの気相合成に用いられる耐熱性多孔性担体の除去方法であって、前記カーボンナノチューブの気相合成後に、雰囲気圧を1Torr、より望ましくは0.01Torr以下、かつ熱処理温度を1400℃以上、より望ましくは2000℃以上にする。

【0021】これによれば、酸に対して安定な耐熱性多孔性担体を適切に除去することができる。

【0022】〔発明の作用および効果〕本発明においては、触媒微粒子が多孔性担体の細孔に均一に分散され、しかも高温においても該多孔性担体の細孔に安定に保持されるため、細孔径に準じた直径の単層カーボンを効率的に製造することができる。さらに、本発明の製造方法は、連続運転が可能であるので、カーボンナノチューブを大量に合成することができる。

【0023】このように、本発明により直径の揃った単層カーボンナノチューブを効率的に高純度にて製造することができるため、本発明によって合成された単層カーボンナノチューブは、水素吸蔵材料、Li電池の電極材料、電子放出素子材料、電気二重層キャパシター材料、SPM (Scanning Probe Microscope) の探針等として好適に利用することが可能である。

【0024】

〔発明の実施の形態〕〔実施形態1〕図1は、本発明の実施形態1に係わる単層ナノチューブ (SWNT) 合成装置の概略模式図である。合成装置は、加熱ヒーターと断熱材からなる電気炉1、石英管2、ガス導入・排気系（図示せず）、および触媒／サポート材料を載せるための石英ボート3を備える。さらに図示されていないが、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計などが設置されている。

【0025】この装置を用いたカーボンナノチューブの合成は以下のような手順で行われる。予め作製した触媒／サポート材料粉末を石英ボートに載せ、電気炉1（石英管2）中央に配置する。石英管2を密閉して、排気系より所定の圧力（例えば、約 10^{-5} Torr以上）まで減圧し、その後、所望の雰囲気圧力となるように不活性なガス（Ar、N₂等）によるガス置換と圧力調整をガス導入流量と排気量制御によって行う。なお、プレベーク

グ、非酸化雰囲気（たとえばAr、H₂、N₂またはそれらの混合ガス等）下で、例えば合成温度以下である600℃に加熱し、30分保持する。引き続き、合成温度への昇温を行い、合成温度に達した時点で、たとえば数分-数時間キャリアガス（たとえばAr、H₂、N₂またはそれらの混合ガス等）と炭化水素ガスを適当な流量比で流しながら保持することで、カーボンナノチューブを高純度にて合成することができる。

【0026】なお、上記手法で多層カーボンナノチューブが合成可能なことは、K. Mukhopadhyayらが、Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 117に記載されている。K. Mukhopadhyayらは、600、700℃での合成例を紹介している。本発明者らは、サポート材料、触媒、合成温度等を鋭意検討し、『単層』カーボンナノチューブを炭化水素ガスの熱分解 (CVD) 法で合成するには、800℃以上の高温が必要なことを突き止め、それに必要な各種成長条件を押さえるに至った。

【0027】上記構成は、単層ナノチューブ合成温度において熱的に安定に存在する多孔性担体を用いて、単層ナノチューブを合成することを特徴としている。これによって、室温、またはプレベークで多孔性担体の細孔に分散担持された触媒が合成温度においても安定に存在できるため、触媒の直径に応じた細い単層チューブを合成することができる。

【0028】なお、サポート材料としては、細孔径が3nm以下の多孔性担体为好適である。多孔性担体的好適な具体例は、耐熱性のゼオライト、シリカ多孔体 (FSM: Folded Sheets Mesoporous Material)、中空殻構造を有する酸化アルミニウムなどである。これらの多孔性担体を使用することで、これにより、多層チューブや炭素不純物が混入することなく、高純度で単層チューブを合成することが可能となる。

【0029】耐熱性のゼオライトとしては、SiO₂/Al₂O₃比が5以上、好適には、10以上のものが使用される。また、用いられるゼオライトが粉末の場合、その平均粒子径は0.1-100μmである。特に5-10μmのものが好適に使用される。

【0030】中空殻構造を有する酸化アルミニウムとしては、特に、エマルジョン燃焼法で得られるような、少なくとも1つの細孔を有する担体为好適に用いられる。

【0031】なお、多孔性担体としては、この他に、従来公知のアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、およびそれらのハイブリッド材料を使用することができる。

【0032】また、触媒としては、主に酢酸塩等の錯体である触媒金属化合物が挙げられるが、これに限定されるものではなく、既に公知の金属塩や金属触媒を用いても同様な効果が得られる。また触媒として、Fe、Co等の単元系触媒、Fe/Co、Ni/Co、Mo/Co、Ni/Fe等の二元系触媒、または、Fe/Ni/Coの三元系触媒を用いることができ

る。なお、それぞれの触媒の担持量は、担体に対して、0.1-20wt%が好ましく、より好ましくは、1-10wt%程度である。これより少ないと単層チューブの収率が落ち、またこれ以上だと、多層チューブ及び炭素不純物の生成を催促させる恐れがある。

【0033】触媒は、触媒微粒子の形で、多孔性担体の細孔表面／内部に担持されていることが望ましい。これによって、細孔径に準じた直径の単層チューブを再現性よく、しかも効率的に製造することが可能となる。触媒微粒子を、多孔性担体の細孔表面／内部に担持する方法としては、記触媒微粒子と多孔性担体とを含む溶液を攪拌（溶液の攪拌には、超音波振動を用いてもよい）した後、熱処理する方法がある。具体的には、触媒を、80℃以上で乾燥させた多孔性担体と一緒に純水、または／および有機溶媒に入れて攪拌含浸させ、乾燥させた後に、微細粉末化して触媒に供せられる。ここで述べた方法とは別に、たとえば水晶基板や珪素基板表面に多孔性担体薄膜（たとえばゼオライト薄膜）を直接成膜し、純水、または／および有機溶媒中に触媒を分散させた溶液を、例えばスピナー塗布して、その後、80℃以上で乾燥させた基板を触媒に供することも可能である。

【0034】また、触媒微粒子を、多孔性担体の細孔表面／内部に担持する方法としては、触媒微粒子と多孔性担体とを超臨界流体中に含ませた後、熱処理する方法などがある。超臨界流体は、臨界温度及び臨界圧力を越えた温度、圧力で、ガスの密度が急激に上昇して気体とも液体ともつかぬ流体状態となっているものを指す。応用例としては、コーヒーやたばこから、カフェイン、ニコチンを除去するなどの超臨界抽出を挙げることができる。また超臨界流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い高拡散性、低粘性を有する物質であり、さらに表面張力の欠如はミクロンオーダーより小さい微細孔内で容易に反応前駆体を運搬する役目を果たす。具体的には、金属アセテートなどの金属錯体（反応前駆体）を、二酸化酸素などの超臨界流体中に溶解した。溶解度は温度、圧力、エントレーナー（添加物）により調整可能である。上記超臨界流体としては、例えば、二酸化炭素以外に、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、アセトンなどがある。またエントレーナーとしては、キシレン、トルエンなどを挙げることができる。超臨界二酸化酸素を利用する場合、臨界点（臨界温度：31.0℃、臨界圧力：72.9気圧）以上の条件、例えば、35-300℃、75-350気圧にて、上記金属錯体を孔の中に浸透させる。その後、常温常圧に戻して、超臨界流体をガス化して除去したのち、真空中、あるいは、Ar、N₂などの非酸化雰囲気中において100-600℃程度の温度で熱処理を行うことで、金属触媒が多孔体に担持することができる。

【0035】合成に用いる炭化水素ガスの好適な例は、アセチレンである。アセチレンを用いることで、高純度

で単層チューブを合成することが可能となる。なお、炭化水素ガスとしては、この他、公知のメタン、エチレン、一酸化炭素、ベンゼンなどを使用することができる。

【0036】以上説明した、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法を用いると、直径が比較的細い（1.2nm以下）カーボンナノチューブを得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、直径が小さいことから、電子放出素子のエミッタ材料等として好適に使用できる。

【0037】以下に実施形態2～6として、より具体的な作成手順と得られたカーボンナノチューブの特性について説明する。

【0038】〔実施形態2〕耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO₂/Al₂O₃モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温し、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図2に示す。それらが単層チューブのバンドルであることを明確に示す写真を図3に示した。写真には、バンドルの断面構造が明確に現れている。なお、合成温度が上がるほど、単層チューブの収率が増加した。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0039】〔実施形態3〕耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO₂/Al₂O₃モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate、Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ0.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温し、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図4に示す。単層チューブのバンドルのみが生成し、多層チューブはほとんど観察されなかった。

【0040】なお、触媒の含有量を下げることで単層・

多層両チューブを合わせた収率は下がるが、そのうち単層チューブが得られる収率は増加した。図5は、触媒の含有量に対する単層チューブの収率依存性を示すグラフである。触媒の含有量は0.1-20wt%の範囲が好ましく、特に、触媒の含有量は0.2-5wt%の範囲がより好ましい。触媒の含有量が0.2-5wt%の範囲のとき、単層チューブの収率がより高くなった。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0041】〔実施形態4〕耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA、SiO₂/Al₂O₃ モル比：200）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate, Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒をゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ0.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度2水準（600℃、900℃）にて昇温し、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理時間（10分、30分、60分）を変えて収率を計測した。

【0042】図6は、熱処理時間（合成時間）と収率（ゼオライト粉末（触媒を含む）の仕込み重量に対する合成物重量（前記合成物重量を除く）の重量比）の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。また、図7は、熱処理時間（合成時間）と相対収量（各合成時間における収量を合成時間60分における収量を基準として数値化）の関係（合成温度600℃、900℃）を示すグラフである。このように、たとえば、合成温度900℃では、合成時間30分で相対収量は95%以上であり、合成時間が約30分で合成がほぼ完了していることがわかる。

【0043】〔実施形態5〕FSM粉末（発明者により作製：細孔径2-3nm）にFe/Co触媒を担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN₂ 流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）に昇温し、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で30分熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。一例として900℃での合成の結果を図8に示す。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0044】〔実施形態6〕中空殻構造酸化アルミニウム粉末（発明者により作製：細孔径2-3nm）にFe/Co触媒を担持した。触媒の含有量は、それぞれ2.5wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN₂ 流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（8

00℃、850℃、900℃）にて昇温して、30分、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、単層チューブのバンドル（束）が観察された。こうして得られたカーボンナノチューブの水素吸蔵特性を評価した結果、5-10wt%の水素吸蔵能を有することが判明した。

【0045】以上、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法に従ってカーボンナノチューブを作成した例を説明した。次に、本発明の効果を検証するための比較例を示す。

【0046】〔比較例1〕耐熱性Y型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-390HUA）に、触媒金属化合物（Iron(II) Acetate, Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate）を用いて、Fe/Co触媒を該ゼオライト細孔に担持した。触媒の含有量は、それぞれ20wt%で実施した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（Ar流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準（800℃、850℃、900℃）にて昇温して、30分、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：150ml/min/10ml/min）で熱処理を行なった。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、主に多層チューブのバンドルが観察された。一例として、900℃での合成の結果を図9に示した。この写真から多層チューブが生成している様子がわかる。別視野の観察から僅かであるが単層チューブも観察された。含有量を上げることで単層・多層両チューブを合わせた収率は上がるが、そのうち単層チューブが得られる収率は減少した。単層チューブの収率依存性は同様に図6に示したとおりである。

【0047】〔比較例2〕多孔性担体としてY型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-320NAA）を用い、Y型ゼオライト粉末にFe/Co触媒を担持した。その後、石英ボートに触媒粉末を配置し、プレベークを600℃、30分、Ar雰囲気1気圧（ArまたはN₂ 流量：120ml/min）にて行った。その後、合成温度3水準：600℃、700℃、900℃に昇温して、30分、Ar/C₂H₂ 雰囲気1気圧（Ar/C₂H₂ 流量：100ml/min/15ml/min）で熱処理を行った。熱処理後、合成物を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、全ての合成温度条件で、多層チューブが観察された。一例として700℃での合成の結果を図10に示す。この場合、900℃でも単層カーボンナノチューブは確認されなかった。なお、多層チューブの収率、結晶性は、温度が低いほど良い傾向を示した。このように、単層カーボンナノチューブを得るためには、本発明の構成要件である耐熱性の高い多孔性担体を用いることが重要であることが明らかである。

【0048】次に、カーボンナノチューブ合成に用いた耐熱性ゼオライトの除去を可能とする実施形態を説明する。

【0049】【実施形態7】耐熱性多孔性担体として耐熱性ゼオライトを用いた場合には、単層チューブ合成または多層チューブ合成いずれのケースであっても、合成後の耐熱性ゼオライト粉末は、雰囲気圧0.01Torr, 2000℃で熱処理することにより除去された。図11は、熱処理による耐熱性ゼオライトの除去を行った後のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。カーボンナノチューブだけが撮像され、耐熱性ゼオライトが除去されていることが分かる。耐熱性ゼオライト粉末は、酸に対して安定であり、酸による除去は困難であるが、上記熱処理により除去が可能である。

【0050】

【発明の効果】上記説明から明らかなように、本発明によれば、単層カーボンを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係わる単層ナノチューブ (SWNT) 合成装置の概略模式図である。

【図2】 本発明の実施形態2の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブのバンドル (束) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

【図3】 本発明の実施形態2の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

*

* 【図4】 本発明の実施形態3の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

【図5】 触媒の含有量に対する単層チューブの収率依存性を示すグラフである。

【図6】 熱処理時間と収率の関係 (合成温度600℃, 900℃) を示すグラフである。

【図7】 熱処理時間と相対収量の関係 (合成温度600℃, 900℃) を示すグラフである。

10 【図8】 本発明の実施形態5の製造方法によって合成された単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

【図9】 比較例1の製造方法によって合成されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

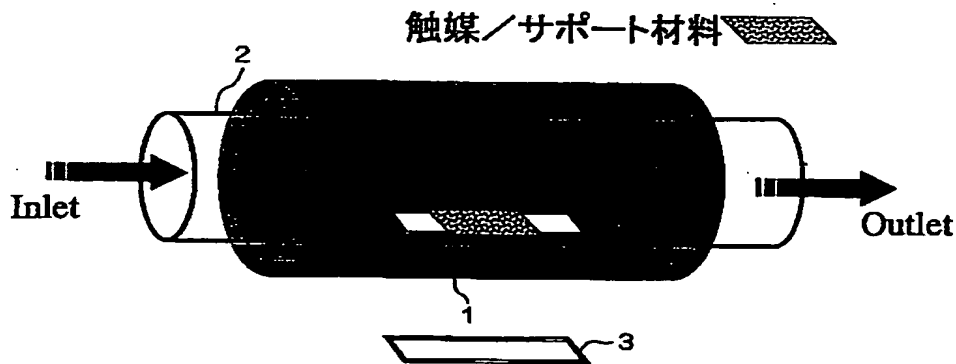
【図10】 比較例2の製造方法によって合成されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

【図11】 熱処理による耐熱性ゼオライトの除去を行った後のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

【符号の説明】

1 電気炉、2 石英管、3 石英ポート。

【図1】



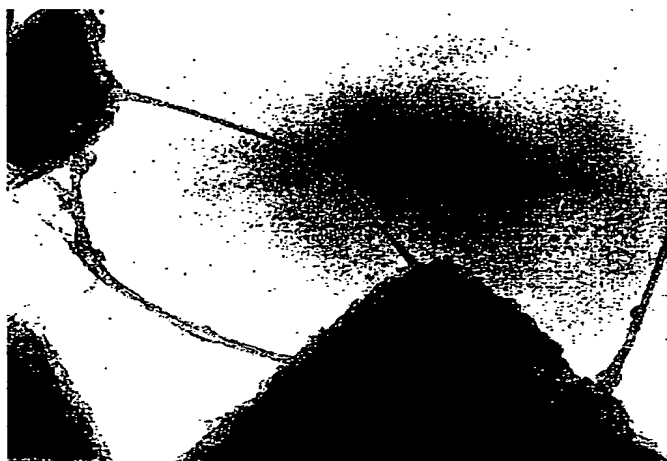
【図2】



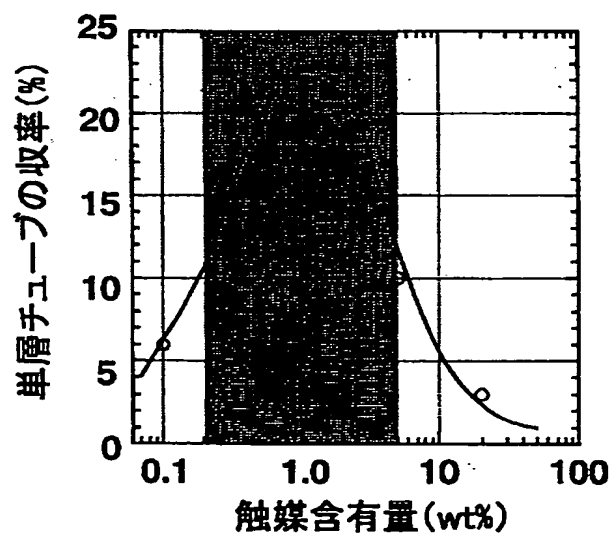
【図3】



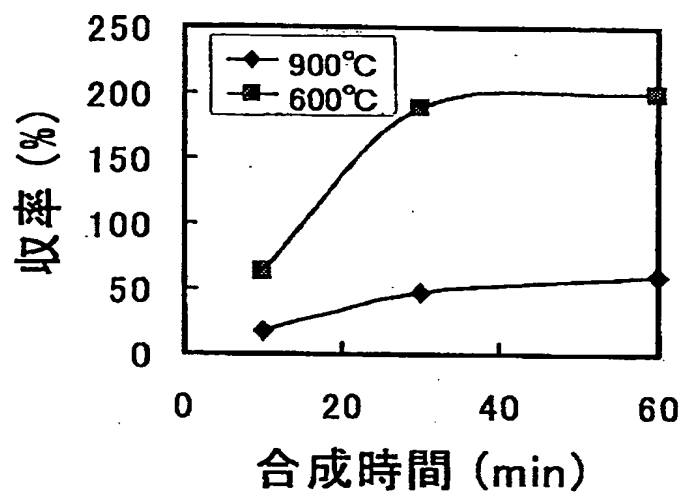
【図4】



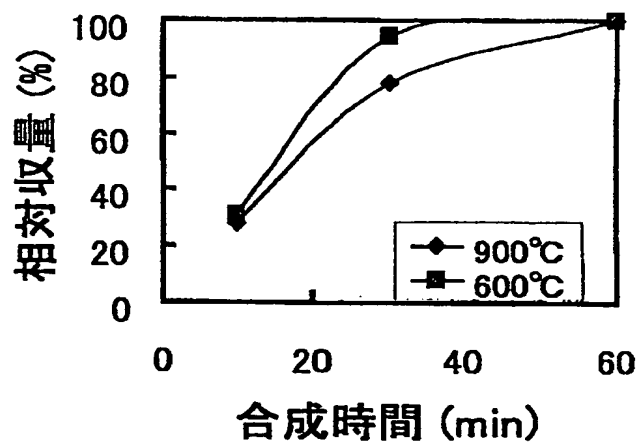
【図5】



【図6】



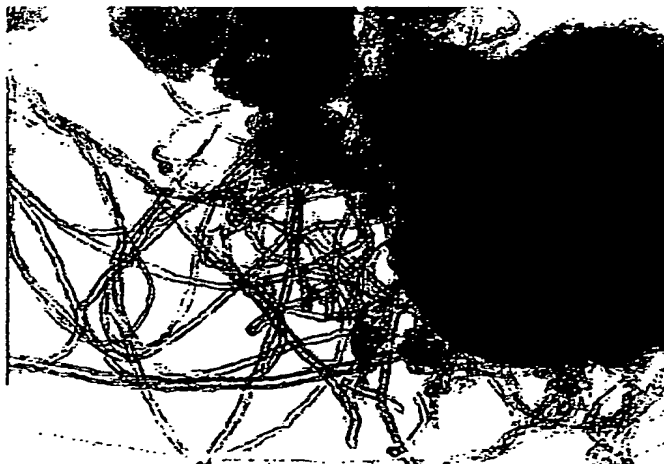
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 久典
愛知県名古屋市天白区植田本町3丁目917

(72)発明者 川窪 智壽
愛知県名古屋市昭和区川名本町2-9-2
メゾン・ド・ソヌール207号
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC06 CC08

[Title of the Invention] METHOD FOR PRODUCING SINGLE WALL
CARBON NANOTUBES AND METHOD FOR REMOVING ZEOLITE

[Abstract]

[Problem] Known methods for synthesizing carbon nanotubes,
5 such as laser vapor deposition and arc discharge, are
unsuitable for large-scale synthesis, and generate much
impurities such as amorphous carbon. On the other hand,
pyrolysis methods have problems with stability of the
catalyst metal at the reaction temperature, control of the
10 structure of catalyst particles, and control of the
particle diameter during heating.

[Means for Solving the Problem] The present invention
provides a method for producing single wall carbon
nanotubes, including steps of feeding a hydrocarbon gas and
15 a carrier gas onto a substrate composed of a heat-resistant
porous carrier and catalyst particles dispersed therein,
and synthesizing single wall carbon nanotubes in the vapor
phase through pyrolysis of the hydrocarbon gas.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A method for producing single wall carbon nanotubes, comprising steps of feeding a hydrocarbon gas and a carrier gas onto a substrate composed of a heat-resistant porous carrier and catalyst particles dispersed therein, and synthesizing single wall carbon nanotubes in the vapor phase through pyrolysis of the hydrocarbon gas.

[Claim 2] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 1, wherein the pore diameter of the porous carrier is 3 nm or less.

[Claim 3] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 1, wherein the porous carrier is zeolite, porous silica, or an oxide having a hollow structure containing at least one pore.

[Claim 4] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 3, wherein the zeolite is heat-resistant.

[Claim 5] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 4, wherein the zeolite comprises SiO_2 and Al_2O_3 , and the molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 is 5 or more.

[Claim 6] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 4, wherein the zeolite comprises SiO_2 and Al_2O_3 , and the molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 is 10 or more.

[Claim 7] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 6, wherein

the catalyst particles are carried on the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier.

[Claim 8] The method for producing single wall carbon
5 nanotubes according to Claim 7, wherein the catalyst particles are attached to the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier by stirring the solution containing the catalyst particles and the porous carrier, and then heating the
10 solution.

[Claim 9] The method for producing single wall carbon nanotubes according to Claim 8, wherein the solution is stirred by ultrasonic vibration.

[Claim 10] The method for producing single wall carbon
15 nanotubes according to Claim 7, wherein the catalyst particles are attached to the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier by adding the catalyst particles and the porous carrier to a supercritical fluid, and then heating the
20 fluid.

[Claim 11] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 10, wherein the temperature of the synthesis of the single wall carbon nanotubes through pyrolysis of the hydrocarbon gas is 800°C
25 or higher.

[Claim 12] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 11, wherein

the porous carrier contains the catalyst particles at a ratio of 0.1 to 20 wt%.

[Claim 13] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 11, wherein
5 the porous carrier contains the catalyst particles at a ratio of 0.2 to 5 wt%.

[Claim 14] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 13, wherein
10 the volume of the synthesis reaction tube for producing the single wall carbon nanotubes is V ml, the flow rates of the carrier gas and the hydrocarbon gas are $x \times V$ ml/min and $y \times B$ ml/min, respectively, and the ranges of the $x \text{ min}^{-1}$ and $y \text{ min}^{-1}$ are $1/100 \leq x \leq 1$ and $1/1000 \leq y \leq 1/5$, respectively.

[Claim 15] The method for producing single wall carbon
15 nanotubes according to Claim 14, wherein the flow rates of the carrier gas and the hydrocarbon gas are within the range described in Claim 14, and the hydrocarbon gas and the carrier gas are fed onto the substrate and pyrolyzed for about 30 minutes.

20 [Claim 16] The method for producing single wall carbon nanotubes according to any one of Claims 1 to 15, wherein the hydrocarbon gas is acetylene.

[Claim 17] A single wall carbon nanotube having a diameter of 1.2 nm or less produced by the method according to any
25 one of Claims 1 to 16.

[Claim 18] A method for removing a heat-resistant porous carrier used for the vapor phase synthesis of carbon

nanotubes, comprising adjusting the ambient pressure to 1 Torr, more preferably 0.01 Torr or less, and the heat treatment temperature to 1400°C or higher, more preferably 2000°C or higher after the vapor phase synthesis of the carbon nanotubes.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to a method for producing carbon nanotubes. Specifically, the present invention relates to a method for producing single wall carbon nanotubes, and a method for removing zeolite.

[0002]

[Prior Art] Carbon nanotubes are cylinders of carbon atoms, and have diameters on the order of nanometers. Carbon nanotubes are attracting attention as carbon-based highly functional materials having excellent electrical conductivity, electron emission properties, and gas occlusion properties. Examples of the method for producing carbon nanotubes include arc discharge with graphite, and laser evaporation wherein heated graphite is irradiated with laser light.

[0003] Also suggested are pyrolysis methods (CVD methods), wherein carbon nanotubes are produced through pyrolysis of a hydrocarbon gas with a catalyst. Known pyrolysis methods include a method including application of a catalyst onto a substrate such as a Si substrate or alumina powder, and a method including suspending a catalyst in the vapor phase.

The pyrolysis methods are described in the following references.

[0004] In Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471, H. Dai et al. reported that single wall tubes were obtained by placing a powder, composed of fumed alumina particles carrying thereon fine particles of a Mo compound, on a quartz boat for 1 hour within a stream of 1200 sccm of carbon monoxide gas at 1200°C.

[0005] In J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6484, A. M. Cassel et al. reported that single wall tubes were obtained by placing a powder composed of an alumina/silica hybrid support carrying thereon Fe/Mo particles on a quartz boat for 2 to 45 minutes within a stream of 6000 cm³/min of methane gas at 900°C.

[0006] In Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 83, J.-F. Colomer et al. reported that single wall tubes were obtained by placing a powder composed of a magnesium oxide powder carrying thereon Co, Ni, or Fe particles, or mixtures thereof (Co/Fe) on a quartz boat for 10 minutes within a stream of 75 ml/min / 300 ml/min of methane / hydrogen mixed gas at 1000°C.

[0007] Japanese Patent No. 3044280 discloses that carbon nanotubes (either single wall or multiwall) are synthesized at a low reaction temperature (400 to 1000°C) through pyrolysis of a hydrocarbon on a porous inorganic carrier and a metal catalyst attached thereto in the presence of a pyrolysis promoting agent.

[0008] Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 11-11917 discloses that carbon nanotubes (either single wall or multiwall) are synthesized by plasma CVD, wherein aluminum is anodized to form pores (diameter: 5 to 200 nm), and a catalyst composed of at least one metal selected from Fe, Co, and Ni is formed on the bottoms of the pores.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] Laser vapor deposition and arc discharge are unsuitable for large-scale synthesis, and generate much impurities such as amorphous carbon. In addition, single wall carbon nanotubes synthesized by laser vapor deposition usually have a diameter of about 1.2 nm, though it varies depending on the type and combination of the catalyst metals.

[0010] On the other hand, pyrolysis methods have problems with stability of the catalyst metal at the reaction temperature, control of the structure of catalyst particles, and control of the particle diameter during heating. More specifically, catalyst particles flocculate during temperature rise from room temperature to the reaction temperature, which hinders growth of single wall tubes from the particles, and promotes the formation of multiwall tubes.

[0011] Accordingly, the present invention is intended to provide a method for producing single wall carbon nanotubes which solves the above problems. The object is achieved by combinations of characteristics described in independent

claims in the Scope of Claims herein. Dependent claims define more advantageous specific examples of the present invention.

[0012]

5 [Means for Solving the Problem] The present invention provides a method for producing single wall carbon nanotubes, including steps of feeding a hydrocarbon gas and a carrier gas onto a substrate composed of a heat-resistant porous carrier and catalyst particles dispersed therein,
10 and synthesizing single wall carbon nanotubes in the vapor phase through pyrolysis of the hydrocarbon gas.

[0013] By this method, the catalyst which is dispersed and attached to the pores of the porous carrier at room temperature or by prebaking, is stable at the reaction
15 temperature, which allows the synthesis of thin single wall tubes according to the diameter of the catalyst.

[0014] In the method for producing single wall carbon nanotubes, the pore diameter of the porous carrier may be 3 nm or less. The porous carrier may be zeolite, porous
20 silica, or an oxide having a hollow structure containing at least one pore. The porous silica is, for example, MCM or FSM. The oxide having a hollow structure is composed of, for example, aluminum oxide.

[0015] In the method for producing single wall carbon
25 nanotubes, zeolite may be heat-resistant. The zeolite may contain SiO_2 and Al_2O_3 , wherein the molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 is 5 or more, preferably 10 or more.

[0016] In the method for producing single wall carbon nanotubes, the catalyst particles may be carried on the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier. The catalyst particles may be attached to the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier by stirring a solution containing the catalyst particles and the porous carrier, and then heating the solution. In this case, the solution containing the catalyst particles and the porous carrier may be stirred by ultrasonic vibration. Alternatively, the catalyst particles may be attached to the surfaces of the pores of the porous carrier, and/or embedded in the pores of the porous carrier by catalyst particles by adding the catalyst particles and the porous carrier to a supercritical fluid, and then heating the supercritical fluid.

[0017] In the method for producing single wall carbon nanotubes, the temperature of the synthesis of the single wall carbon nanotubes through pyrolysis of the hydrocarbon gas may be 800°C or higher.

[0018] In the method for producing single wall carbon nanotubes, the content of the catalyst particles in the porous carrier may be 0.1 to 20 wt%, preferably 0.2 to 5 wt%.

[0019] In the method for producing single wall carbon nanotubes, the flow rates of the carrier gas and the hydrocarbon gas are within the ranges defined by x and y,

respectively (for example, when the volume of the reaction tube is 6000 ml, the flow rates of the carrier gas and the hydrocarbon gas are 150 ml/min and 10 ml/min, respectively, $x = 1/40 \text{ min}^{-1}$, and $y = 1/600 \text{ min}^{-1}$). The time of pyrolysis of the carrier gas and the hydrocarbon gas fed onto the substrate may be about 30 minutes. The hydrocarbon gas may be acetylene.

[0020] Another aspect of the invention is a method for removing a heat-resistant porous carrier used for the vapor phase synthesis of carbon nanotubes, including adjusting the ambient pressure to 1 Torr, more preferably 0.01 Torr or less, and the heat treatment temperature to 1400°C or higher, more preferably 2000°C or higher after the vapor phase synthesis of the carbon nanotubes.

[0021] According to the method, the heat-resistant porous carrier which is stable against acids is appropriately removed.

[0022] [Operations and Advantages] In the present invention, catalyst particles are uniformly dispersed in the pores of a porous carrier, and stably carried in the pores of the porous carrier even at high temperature, which allows efficient production of single wall carbon having a diameter according to the pore diameter. In addition, the production method of the present invention allows continuous operation, which enables the synthesis of carbon nanotubes at large scales.

[0023] As described above, the present invention allows

efficient production of single wall carbon nanotubes having a uniform diameter and high purity. The single wall carbon nanotubes synthesized according to the present invention are useful as, for example, hydrogen occlusion materials, electrode materials for Li batteries, electron-emitting device materials, electric double layer capacitor materials, or probes for SPMs (scanning probe microscopes).

[0024]

[Descriptions of the Embodiments] [Embodiment 1] Fig. 1

is a schematic view of the single wall nanotube (SWNT) synthesizing apparatus according to Embodiment 1 of the present invention. The synthesizing apparatus includes an electric furnace 1 composed of a heater and an insulating material, a quartz tube 2, a gas introduction/exhaust system (not shown), and a quartz boat 3 for carrying a catalyst/support material. In addition, though not shown in Fig. 1, the apparatus further includes a growth temperature control system, a vacuum control system, and a gas flow meter.

[0025] Using the apparatus, carbon nanotubes are synthesized by the following procedure. A catalyst/support material powder prepared in advance is placed on the quartz boat, and the boat is placed in the center of the electric furnace 1 (quartz tube 2). The quartz tube 2 is tightly closed, and the pressure is reduced to a predetermined pressure (for example, about 10^{-5} Torr or more) using the exhaust system. Thereafter, the atmosphere in the tube is

replaced with an inert gas such as an Ar or N₂ gas, and the pressure is adjusted to the intended ambient pressure through the control of the inflow and outflow rates of the gas. Prebaking is conducted by heating the boat at a temperature lower than the reaction temperature (for example, 600°C) for 30 minutes in a non-oxidative atmosphere (for example Ar, H₂, N₂ or mixtures thereof). Subsequently, the temperature is increased to the reaction temperature, and then a carrier gas (for example Ar, H₂, N₂ or mixtures thereof) and a hydrocarbon gas are made to flow for, for example, several minutes to several hours at an appropriated flow rate ratio thereby synthesizing carbon nanotubes with high purity.

[0026] In Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 117, K.

Mukhopadhyay et al. describe that multiwall carbon nanotubes can be synthesized by the above-described procedure. K. Mukhopadhyay et al. reports synthesis examples at 600°C and 700°C. The present inventors have eagerly studied the support material, catalyst, and reaction temperature, and have found that synthesis of "single wall" carbon nanotubes through the pyrolysis of a hydrocarbon gas (CVD) requires heating at 800°C or higher. Thus, the inventors have established various growth conditions necessary for the synthesis.

[0027] In the above embodiment, single wall nanotubes are synthesized using a porous carrier which is thermally stable at the reaction temperature of the single wall

nanotubes. In the embodiment, the catalyst, which is dispersed and attached to the pores of the porous carrier at room temperature or by prebaking, is stable at the reaction temperature, which allows the synthesis of thin
5 single wall tubes according to the diameter of the catalyst.

[0028] The support material is preferably a porous carrier having a pore diameter of 3 nm or less. Specific examples of preferable porous carriers include heat-resistant zeolite, porous silica (FSM: folded sheets mesoporous
10 material), and aluminum oxide having a hollow structure. The use of the porous carrier allows the synthesis of single wall tubes with high purity without inclusion of multiwall tubes or carbon impurities.

[0029] The heat-resistant zeolite has an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio
15 of 5 or more, preferably 10 or more. When the zeolite is powder, its average particle diameter is 0.1 to 100 μm , preferably 5 to 10 μm .

[0030] The aluminum oxide having a hollow structure is in particular preferably a carrier having at least one pore as
20 that obtained by the emulsion combustion method.

[0031] Other examples of the porous carrier include known alumina, silica, magnesia, zirconia, titania, and hybrid materials composed of them.

[0032] Typical examples of the catalyst include catalyst
25 metal compounds such as acetate complexes. However, the catalyst is not limited to them, and may be a known metal salt or a metal catalyst to achieve the same effect. The

catalyst may be a one-way catalyst such as Fe or Co catalyst, a binary catalyst such as a Fe/Co, Ni/Co, Mo/Co, or Ni/Fe catalyst, or a three-way catalyst such as a Fe/Ni/Co catalyst. The amount of the catalyst is

5 preferably 0.1 to 20 wt, more preferably about 1 to 10 wt% with respect to the carrier. If the amount of the catalyst is below the range, the yield of the single wall tubes decreases, and if beyond the range, generation of the multiwall tubes and carbon impurities can be promoted.

10 [0033] The catalyst is preferably carried on the surface or in the inside of the pores of the porous carrier in the form of catalyst particles. This allows efficient production of single wall tubes having a diameter according to the pore diameter with good reproducibility. The

15 catalyst particles are carried on the surface or in the inside of the pores of the porous carrier by, for example, stirring a solution containing the catalyst particles and the porous carrier (the solution may be stirred by ultrasonic vibration), and then heating the solution. More

20 specifically, the catalyst is placed in pure water and/or an organic solvent together with a porous carrier dried at 80°C or higher, and the mixture is stirred thereby impregnating the porous carrier with the solution. The

25 carrier is dried, and then pulverized to be used as catalyst. In another method, for example, a thin film of a porous carrier (for example, zeolite thin film) is formed directly on the surface of a quartz or silicon substrate,

onto which a solution containing a catalyst dispersed in pure water and/or an organic solvent is applied by, for example, spinner coating, and then the substrate is dried at 80°C or higher to be used as catalyst.

5 [0034] In another method for attaching the catalyst particles to the surface/inside of the pores of the porous carrier, the catalyst particles and the porous carrier are added to a supercritical fluid, and then the fluid is heated. A supercritical fluid is neither gaseous nor
10 liquid, being formed by abruptly raising the density of a gas above its critical temperature and critical pressure. Application examples of supercritical fluids include supercritical extraction of caffeine and nicotine from coffee and cigarettes. A supercritical fluid has a
15 dissolution power equal to that of liquids, and high diffusibility and low viscosity equivalent to those of gases. Since a supercritical fluid has no surface tension, it readily transports reaction precursors to fine pores below the order of microns. Specifically, a metal complex
20 (reaction precursor) such as a metal acetate is dissolved in a supercritical fluid such as carbon dioxide. The solubility can be adjusted by the temperature, pressure, or entrainer (additive). Examples of the supercritical fluid include carbon dioxide, methane, ethane, ethylene, propane,
25 butane, methanol, ethanol, and acetone. Examples of the entrainer include xylene and toluene. When supercritical carbon dioxide is used, the metal complex is instilled in

the pores under conditions at or above the critical point (critical temperature: 31.0°C, critical pressure: 72.9 atmospheres), for example, at 35 to 300°C and 75 to 350 atmospheres. Thereafter, the supercritical fluid is

5 gasified and removed at normal temperature and normal pressure, and the porous carrier is heated at about 100 to 600°C in vacuo or in a non-oxidative atmosphere such as Ar or N₂, whereby the metal catalyst is attached to the porous material.

10 [0035] Preferable examples of the hydrocarbon gas used for the synthesis include acetylene. The use of acetylene allows the synthesis of single wall tubes with high purity. Other examples of the hydrocarbon gas include known methane, ethylene, carbon monoxide, and benzene.

15 [0036] As described above, according to the method of the present invention for producing single wall carbon nanotubes, carbon nanotubes having a relatively small diameter (1.2 nm or less) are obtained. The carbon nanotubes have a small diameter, so that they are suitable
20 for the uses as, for example, emitter materials for electron-emitting devices.

[0037] Detailed preparation procedures and the properties of the resultant carbon nanotubes are described below with reference to Embodiments 2 to 6.

25 [0038] [Embodiment 2] An Fe/Co catalyst was attached to zeolite pores using a heat-resistant Y type zeolite powder (manufactured by Tosoh Corporation; HSZ-390HUA, SiO₂/Al₂O₃

molar ratio: 200) and catalyst metal compounds (iron (II) acetate, cobalt (II) acetate tetrahydrate). The content of each catalyst was 2.5 wt%. Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to three reaction temperatures (800°C, 850°C, and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under 1 atmosphere (Ar/C₂H₂ flow rate: 150 ml/min / 10 ml/min). After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that bundles of single wall tubes were formed at all the reaction temperatures. Fig. 2 shows the result of the synthesis at 900°C. Fig. 3 is a photograph which clearly shows that the bundles are composed of single wall tubes. The photograph clearly shows the sectional structure of the bundles. The yield of the single wall tubes increased as the increase in the reaction temperature. The carbon nanotubes were evaluated as to their hydrogen occlusion properties, and found to be able to occlude 5 to 10 wt% of hydrogen.

[0039] [Embodiment 3] An Fe/Co catalyst was attached to zeolite pores using a heat-resistant Y type zeolite powder (manufactured by Tosoh Corporation; HSZ-390HUA, SiO₂/Al₂O₃ molar ratio: 200) and catalyst metal compounds (iron (II) acetate, cobalt (II) acetate tetrahydrate). The content of each catalyst was 0.5 wt%. Subsequently, the catalyst

powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to three reaction temperatures (800°C, 850°C, and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under 1 atmosphere (Ar/C₂H₂ flow rate: 150 ml/min / 10 ml/min). After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that bundles of single wall tubes were formed at all the reaction temperatures. Fig. 4 shows the result of the synthesis at 900°C. The bundles were composed exclusively of single wall tubes, and scarcely contained multiwall tubes.

[0040] With the decrease in the catalyst content, the total yield of the single wall and multiwall tubes decreased, but the yield of the single wall tubes increased. Fig. 5 is a graph showing the dependence of the yield of the single wall tubes on the catalyst content. The catalyst content is preferably 0.1 to 20 wt%, and more preferably 0.2 to 5 wt%. The yield of the single wall tubes was higher when the catalyst content was 0.2 to 5 wt%. The carbon nanotubes were evaluated as to their hydrogen occlusion properties, and found to be able to occlude 5 to 10 wt% of hydrogen.

[0041] [Embodiment 4] An Fe/Co catalyst was attached to zeolite pores using a heat-resistant Y type zeolite powder (manufactured by Tosoh Corporation; HSZ-390HUA, SiO₂/Al₂O₃

molar ratio: 200) and catalyst metal compounds (iron (II) acetate, cobalt (II) acetate tetrahydrate). The content of each catalyst was 0.5 wt%. Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to two reaction temperatures (600°C and 900°C), and heat treatment was conducted for 10, 30, and 60 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under 1 atmosphere (Ar/C₂H₂ flow rate: 150 ml/min / 10 ml/min). After the heat treatment, the yield was measured.

[0042] Fig. 6 is a graph showing the relationship between the heat treatment time (reaction time) and the yield (the ratio of the weight of the reaction product excluding the weight of the above-described reaction product to the loading of the zeolite powder including the catalyst) at the reaction temperatures of 600°C and 900°C. Fig. 7 is a graph showing the relationship between the heat treatment time (reaction time) and the relative yield (the ratio of the yield at respective reaction times to the yield at the reaction time of 60 minutes) at reaction temperatures of 600°C and 900°C. These results indicate that, for example, at the reaction temperature of 900°C, the relative yield was 95% or more at the reaction time of 30 minutes, and the synthesis was almost completed at the reaction time of about 30 minutes.

[0043] [Embodiment 5] An Fe/Co catalyst was attached to

an FSM powder (prepared by the inventors: pore diameter: 2 to 3 nm). The content of each catalyst was 2.5 wt%.

Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar

5 atmosphere under 1 atmosphere (Ar or N₂ flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to three reaction temperatures (800°C, 850°C, and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under 1 atmosphere (Ar/C₂H₂ flow rate: 150
10 ml/min / 10 ml/min). After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that bundles of single wall tubes were formed at all the reaction temperatures. Fig. 8 shows the result of the synthesis at 900°C. The
15 carbon nanotubes were evaluated as to their hydrogen occlusion properties, and found to be able to occlude 5 to 10 wt% of hydrogen.

[0044] [Embodiment 6] An Fe/Co catalyst was attached to an aluminum oxide powder having a hollow structure

20 (prepared by the inventors: pore diameter: 2 to 3 nm). The content of each catalyst was 2.5 wt%. Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar or N₂ flow rate: 120 ml/min). Subsequently,
25 the temperature was increased to three reaction temperatures (800°C, 850°C, and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under

1 atmosphere ($\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ flow rate: 150 ml/min / 10 ml/min).

After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that bundles of single wall tubes were formed at all the reaction temperatures. The carbon nanotubes were evaluated as to their hydrogen occlusion properties, and found to be able to occlude 5 to 10 wt% of hydrogen.

[0045] In the above embodiments, carbon nanotubes were prepared according to the method of the present invention for producing single wall carbon nanotubes. The following are comparative examples for examining the effect of the present invention.

[0046] [Comparative Example 1] An Fe/Co catalyst was attached to zeolite pores using a heat-resistant Y type zeolite powder (manufactured by Tosoh Corporation; HSZ-390HUA) and catalyst metal compounds (iron (II) acetate, cobalt (II) acetate tetrahydrate). The content of each catalyst was 20 wt%. Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to three reaction temperatures (800°C, 850°C and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ atmosphere under 1 atmosphere ($\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ flow rate: 150 ml/min / 10 ml/min). After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that bundles of

multiwall tubes were formed at all the reaction temperatures. Fig. 9 shows the result of the synthesis at 900°C. The photograph shows the generation of multiwall tubes. Single wall tubes were slightly observed in the other visual field. With the increase in the catalyst content, the total yield of the single wall and multiwall tubes increased, but the yield of the single wall tubes decreased. The dependence of the yield of the single wall tubes is as shown in Fig. 6.

10 [0047] [Comparative Example 2] An Fe/Co catalyst was attached to a Y type zeolite powder using a Y type zeolite powder (manufactured by Tosoh Corporation; HSZ-320NAA) as porous carrier. Subsequently, the catalyst powder was placed on a quartz boat, and prebaked at 600°C for 30 minutes in an Ar atmosphere under 1 atmosphere (Ar or N₂ flow rate: 120 ml/min). Subsequently, the temperature was increased to three reaction temperatures (600°C, 700°C and 900°C), and heat treatment was conducted for 30 minutes in an Ar/C₂H₂ atmosphere under 1 atmosphere (Ar/C₂H₂ flow rate: 20 100 ml/min / 15 ml/min). After the heat treatment, the reaction product was observed with a transmission electron microscope (TEM), and it was found that multiwall tubes were formed at all the reaction temperatures. Fig. 10 shows the result of the synthesis at 700°C. In this case, 25 no single wall carbon nanotube was formed at 900°C. The yield and crystallinity of the multiwall tubes were better at lower temperatures. These results indicate the use of a

porous carrier having high heat resistance, which composes the present invention, is important for the formation of single wall carbon nanotubes.

5 [0048] The embodiment described below makes it possible to remove the heat-resistant zeolite used for the synthesis of carbon nanotubes.

[0049] [Embodiment 7] When heat-resistant zeolite was used as the heat-resistant porous carrier, the heat-resistant zeolite powder was removed after the synthesis of
10 single wall tubes or multiwall tubes by heat treatment at an ambient pressure of 0.01 Torr and a temperature of 2000°C. Fig. 11 is a transmission electron microscope (TEM) image of the carbon nanotubes after removal of heat-resistant zeolite by heat treatment. The image includes
15 carbon nanotubes only, which indicates that the heat-resistant zeolite was removed. The heat-resistant zeolite powder is stable against acids and resists removal by an acid. However, the heat-resistant zeolite powder can be removed by the above-described heat treatment.

20 [0050]

[Advantageous Effect of the Invention] As is evident from the above explanation, according to the present invention, single wall carbon are produced with high efficiency.

[Brief Description of the Drawings]

25 [Fig. 1] Fig. 1 is a schematic view of the synthesizing apparatus for single wall nanotubes (SWNT) according to Embodiment 1 of the present invention.

[Fig. 2] Fig. 2 shows a transmission electron microscope (TEM) image of bundles of the single wall carbon nanotubes synthesized by the production method according to Embodiment 2 of the present invention.

5 [Fig. 3] Fig. 3 shows a transmission electron microscope (TEM) image of the single wall carbon nanotubes synthesized by the production method according to Embodiment 2 of the present invention.

[Fig. 4] Fig. 4 shows a transmission electron microscope
10 (TEM) image of the single wall carbon nanotubes synthesized by the production method according to Embodiment 3 of the present invention.

[Fig. 5] Fig. 5 is a graph showing the dependence of the yield of the single wall tubes on the catalyst content.

15 [Fig. 6] 6 is a graph showing the relationship between the heat treatment time and the yield (reaction temperatures: 600°C, 900°C).

[Fig. 7] Fig. 7 is a graph showing the relationship between the heat treatment time and the relative yield
20 (reaction temperatures: 600°C, 900°C).

[Fig. 8] Fig. 8 is a transmission electron microscope (TEM) image of the single wall carbon nanotubes synthesized by the production method according to Embodiment 5 of the present invention.

25 [Fig. 9] Fig. 9 is a transmission electron microscope (TEM) image of the carbon nanotubes synthesized by the production method according to Comparative Example 1.

[Fig. 10] Fig. 10 is a transmission electron microscope (TEM) image of the carbon nanotubes synthesized by the production method according to Comparative Example 2.

[Fig. 11] Fig. 11 is a transmission electron microscope (TEM) image of the carbon nanotubes after removal of heat-resistant zeolite by heat treatment.

[Reference Numerals]

- | | |
|------|------------------|
| 1 | Electric furnace |
| 2 | Quartz tube |
| 10 3 | Quartz boat |

Fig. 1

Catalyst/support material

Fig. 5

5 Yield of single wall tubes (%)

Catalyst content (wt%)

Fig. 6

Yield (%)

10 Synthesis time (min)

Fig. 7

Relative yield (%)

Synthesis time (min)